

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-335004

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

---

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

C08K 7/00

C08L101/00

H01M 14/00

---

(21)Application number : 2002-029524 (71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.2002 (72)Inventor : YAMAGUCHI CHIHARU  
MATSUI HISAJI  
YOSHINO KATSUMI

---

(30)Priority

Priority number : 2001032652 Priority date : 08.02.2001 Priority country : JP

---

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND PHOTOELECTRIC CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion material which has high stability and high conversion efficiency by using a simple construction, and a photoelectric cell using this material.

SOLUTION: This photoelectric conversion material contains electron donors, spherical shell carbon (fullerene group or the like) as electron acceptors, and linear or cylindrical carbon (carbon nanotube or the like) as charge carrier. The photoelectric conversion material may contain further photosensitizer (porphyrin group or the like). In the photoelectric conversion material, the respective components may be arranged or orientated two-dimensionally or three-dimensionally. For example, photoelectric conversion material or an element which have laminated structure can be constituted by using an electron donor layer containing electron donors, a photosensitizing layer containing photosensitizer and a

charge carrying layer containing electron acceptors and charge carrier. Spherical shell carbon may be included in the electron donor layer and the charge carrying layer, and concentration of the spherical shell carbon in the electron donor layer may be made smaller than that in the charge carrying layer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The photo-electric-conversion ingredient containing the spherical shell-like carbon as an electron donor and an electron acceptor, and the line as a charge transporter or tubed carbon.

[Claim 2] The photo-electric-conversion ingredient according to claim 1 which furthermore contains a photosensitizer.

[Claim 3] A photosensitizer intervenes between an electron donor and a charge transporter, and an electron acceptor is arrangement or the photo-electric-conversion ingredient according to claim 1 which is carrying out orientation two-dimensional in each component, or in three dimensions about a carrier at the gestalt which can be given to a charge transporter.

[Claim 4] The photo-electric-conversion ingredient according to claim 1 which consists of charge transportation layers which are formed on the electronic supply layer containing an electron donor, and this electronic supply layer, and contain an

electron acceptor and an electronic transporter.

[Claim 5] A photo-electric-conversion ingredient given in one term of claims 1-3 which consist of charge transportation layers which are formed on the photosensitization layer which is formed on the electronic supply layer containing an electron donor, and this electronic supply layer, and contains a photosensitizer, and this photosensitization layer, and contain an electron acceptor and an electronic transporter.

[Claim 6] A photo-electric-conversion ingredient according to claim 4 or 5 with the concentration of spherical shell-like carbon [ in / the electronic supply layer and the charge transportation layer contain spherical shell-like carbon, and / an electronic supply layer ] smaller than a charge transportation layer.

[Claim 7] A photo-electric-conversion ingredient given in one term of claims 1-6 as which spherical shell-like carbon was chosen from fullerene, the qualification object of those, and a metal endocyst object and which are kinds at least.

[Claim 8] A photo-electric-conversion ingredient given in one term of claims 1-6 as which a line or tubed carbon is carbon of the gestalt of the shape of the shape of a tube, fibrous, or a ribbon, and was chosen from a carbon nanotube, a graphite nano fiber, a graphite ribbon, fibril, intercalated graphite, and those qualification objects and which are kinds at least.

[Claim 9] The photo-electric-conversion ingredient according to claim 2, 3, or 5 whose photosensitizer is the pi electron system compound chosen from porphyrins, metal chelate compound, Pori aniline, the aromatic series polycyclic compound, and the compound that has the poly acene system skeletal structure.

[Claim 10] The photoelectric cell which consists of photo-electric-conversion ingredients according to claim 1.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photoelectric cells (solar battery etc.) using the photo-electric-conversion ingredient and it which were constituted from a photosensitizer by an electron donor, an electron acceptor, an electronic transporter, and the need.

[0002]

[Description of the Prior Art] The silicon system photo-electric-conversion ingredient and the compound semiconductor system photo-electric-conversion ingredient are mainly used for the solar battery by which current utilization is carried out, and the organic system photo-electric-conversion ingredient is seldom used for

it. On the other hand, since conductive polyacetylene was discovered in 1977, research of the solar battery using an organic thin film has also been done briskly. However, generally, the solar battery using an organic system ingredient has low stability, and, moreover, its rate of energy conversion is low.

[0003] The metal complex polymer which consists of metal complexes which have a bipyridyl unit, and has photosensitivity even in a light field and a near infrared region is indicated by JP,10-81754,A. However, while this metal complex polymer has complicated structure, it is necessary to use the special ligand configured to a bipyridyl unit.

[0004] The photoconductor which consisted of kinds and the matrix polymers which this amorphous fullerene distributed of amorphous fullerene, such as a carbon cluster which has a with a carbon numbers of 70 or more basic frame, and the derivative of those is indicated at least by JP,9-73180,A. The photo conductor equipped with the charge generating layer which becomes this reference from a conductive base material, and the charge transportation layer formed on this conductive base material and said photoconductor is also indicated. These photo-electric-conversion ingredients are useful as sensitive material, such as photoelectric cells, such as a solar battery, and a photo conductor. However, still higher photoelectric conversion efficiency is searched for also from this ingredient.

[0005] The photocharge separation ingredient which consisted of compounds (for example, compound which an organometallic complex unit, a porphyrin unit, and fullerene units, such as a ferrocene, combined by the linker one by one) which connoted spherical shell-like carbon molecules, such as C60 and C70, as an electron acceptor is indicated by JP,2000-261016,A. In this reference, an electron donor, a photosensitizer, and an electron acceptor are arranged in three dimensions, and the photoelectric cell which consisted of a photocharge separation ingredient which gave directivity to the charge separation condition by optical pumping, and this photocharge separation ingredient is also indicated. However, since said photocharge separation ingredient needs to carry out the endocyst of the spherical shell-like carbon molecules, such as fullerene, as an electron acceptor, it is difficult [ it ] to complicate structure and to manufacture a photocharge separation ingredient and a photoelectric cell advantageously industrially for high productivity.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention has a high photo-electric-conversion function, and is to offer the photoelectric cell using the photo-electric-conversion ingredient and it in which large-area-izing, thin-film-izing, lightweight-izing, and a cost cut are possible.

[0007] Other purposes of this invention have structure in offering the photoelectric cell using the photo-electric-conversion ingredient and it which have high stability and conversion efficiency simply.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said

technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, while spherical shell-like carbon, such as fullerene, functions effectively as an electron acceptor Lines, such as carbon nanotubes, or tubed carbon functions effectively as a charge transporter, Moreover, superficial (or two-dimensional structure) and linear carbon (for example, graphite ribbon etc.) found out having both the functions as an electron acceptor and a charge transporter, and completed this invention.

[0009] That is, the photo-electric-conversion ingredient of this invention contains an electron donor, spherical shell-like carbon, and a line or tubed carbon. The photo-electric-conversion ingredient may contain the photosensitizer further. In a photo-electric-conversion ingredient arrangement or the array condition of each of said component (it is a photosensitizer by an electron donor, spherical shell-like carbon, the line or tubed carbon, and the need) It is not restricted especially as long as the carrier (an electron or electron hole) from an electron donor is efficiently conveyed to an electronic transporter. for example, between an electron donor and electronic transporters -- a photosensitizer -- intervening -- and an electron acceptor -- a carrier (an electron, electron hole) -- the gestalt which can be given to a charge transporter -- two-dimensional in each component, or three dimensions ---like -- arrangement -- or orientation may be carried out. More specifically, the photo-electric-conversion ingredient of two-dimensional structure may consist of charge transportation layers which are formed on the electronic supply layer containing an electron donor, and this electronic supply layer, and contain an electron acceptor and an electronic transporter (or charge transporter). Moreover, you may constitute from a charge transportation layer which is formed on the photosensitization layer which is formed on the electronic supply layer containing an electron donor, and this electronic supply layer, and contains a photosensitizer, and this photosensitization layer, and contains an electron acceptor and an electronic transporter (or charge transporter). In the photo-electric-conversion ingredient of such two-dimensional structure, the electronic supply layer and the charge transportation layer may contain spherical shell-like carbon, and may form the concentration difference of spherical shell-like carbon between an electronic supply layer and a charge transportation layer. For example, the concentration of the spherical shell-like carbon in an electronic supply layer may be smaller than a charge transportation layer.

[0010] As carbon of the shape of said spherical shell, fullerene, the qualification object of those, a metal endocyst object, etc. can be illustrated, and the carbon of the gestalt of the shape of the shape of a tube, fibrous, or a ribbon, for example, a carbon nanotube, a graphite nano fiber, a graphite ribbon, fibril, intercalated graphite, those qualification objects, etc. can be illustrated as a line or tubed carbon. Furthermore, as a photosensitizer, a pi electron system compound, for example, porphyrins, metal chelate compound, Pori aniline, an aromatic series polycyclic compound, the compound that has the poly acene system skeletal structure can be illustrated.

[0011] Said photo-electric-conversion ingredient has high photoelectric conversion efficiency, and is extremely stable. Therefore, this invention includes the various components which consisted of said photo-electric-conversion ingredients, or a unit (solar battery etc.), for example, photoelectric cells.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The special feature of the photo-electric-conversion ingredient of this invention is in the point which has combined spherical shell-like carbon, a line, or tubed carbon. Said spherical shell-like carbon can be operated as an electron acceptor, and a line or tubed carbon can be operated as a charge transporter. Moreover, it is superficial (or two-dimensional structure), and linear carbon (for example, graphite ribbon etc.) has both the functions of an electron acceptor and a charge transporter.

[0013] Fullerene, the qualification object of those, a metal endocyst object, etc. are mentioned to spherical shell-like carbon. These spherical shell-like carbon is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. As fullerene, fullerene, such as a carbon cluster, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720, C860, etc., which has various spacial configurations, is mentioned. [ for example, ] The gestalt of fullerene may have the shape of the shape for example, of a football, and a buckyball etc.

[0014] Fullerene may be embellished by installation of a substituent etc. Especially the qualification approach can embellish chemically the carbon five-membered ring section which is not limited, for example, is rich in the reactivity of fullerene. Especially the class of substituent may not be limited, for example, can illustrate alkyl groups (C1-10 alkyl groups, such as a methyl group and t-butyl etc.), aryl groups (phenyl group etc.), aralkyl radicals (benzyl etc.), a dioxolane unit, a halogen, or an oxygen atom, and may embellish it by installation of a liquid crystal polymer, coloring matter, polyethylene oxide, etc. By qualification of fullerene, the array or orientation of the solubilization to a solvent and a macromolecule, an improvement of compatibility, and fullerene is made possible.

[0015] as the fullerene which connoted the metal -- the [ various metal, for example, periodic table, ] -- the [ 1A group element (K, Na, Rb, etc.) and periodic-table ] -- the fullerene by which metals, such as 2A group element and lanthanoids group elements (La etc.), were doped can be illustrated. It is independent, or two or more sorts of metals as a dopant are combined, and are good also as a dope. These metallofullerene is independent, or they may be used, combining them two or more sorts.

[0016] The carbon of the gestalt of the shape of the shape of a tube, fibrous, or a ribbon is contained in a line or tubed carbon. As such carbon, a carbon nanotube, a carbon nano coil, a graphite nano fiber (or carbon nano fiber), a graphite ribbon, fibril, intercalated graphite, etc. can be illustrated, for example. These carbon material is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0017] Desirable lines or tubed carbon is the shape of the shape of a tube, and a

ribbon, for example, carbon nanotubes, and graphite ribbons. Carbon nanotubes may be a monolayer carbon nanotube and a multilayer carbon nanotube, and it may have BAKKI onion (bucky-onion) structure.

[0018] 0.7–300nm of 0.7–250nm of 1–250nm of average diameters of lines, such as carbon nanotubes, or tubed carbon may be about 5–250nm still more preferably especially preferably, for example. In addition, said average diameter means average thickness or average width of face with the carbon of a ribbon-like gestalt.

[0019] In order to control the array or orientation of the solubilization to a solvent and a macromolecule, an improvement of compatibility, a line, or tubed carbon, carbon, such as carbon nanotubes, may be embellished by installation of a substituent etc. like said fullerene. The class of the qualification approach and substituent is the same as that of said fullerene. In addition, a metal may be doped as well as metallofullerene to carbon nanotubes, a graphite ribbon etc. — being superficial (two-dimensional structure) — moreover, since linear carbon contains many edge parts structurally, installation of a substituent and qualification metallurgy group endocyst are easy for it.

[0020] Especially as an electron donor (an electron hole acceptor or electronic generating agent), although not limited, the macromolecule which is a conductive polymer and has a function as a p type semiconductor is desirable. As such an electron donor, poly thiophene system resin, such as PT [Pori (3-alkyl thiophene)], PPV[Pori ], OOPV[Pori (P-phenylenevinylene) (2, 5-dioctyloxy-P-phenylenevinylene) Polyphenylene vinylene system resin, such as], PEDOT [[3 and 4-Pori (2, 3-dihydrothieno) b]-1 and 4-JIOKIN], and PSS [Pori (styrene sulfonate)], polyphenylene system resin (for example) Pori (p-phenylene) system resin, Pori (m-phenylene) system resin, those substitution products, etc. are mentioned.

[0021] As a photosensitizer, pi electron system compounds (porphyrins, metal chelate compound, the poly aniline, an aromatic series polycyclic compound, compound that has the poly acene system skeletal structure), the pi electron system compounds (carbazole etc.) containing a different-species element, the halogenated pi electron system compound, quinizarine, or its derivative can be illustrated that what is necessary is just an antenna molecule, i.e., the compound which absorbs light effectively and transfers an electron and an electron hole to other matter, for example. As porphyrins, the various compounds which have a porphyrin frame, for example, a porphyrin, a phthalocyanine, a metal phthalocyanine (phthalocyanine containing transition metals, such as an iron phthalocyanine), a tetra-benzoporphyrin, a tetra-phenyl porphyrin, or its derivative [metal tetra-benzoporphyrins (a zinc-tetra-benzoporphyrin, magnesium-tetra-benzoporphyrin, etc.), a tetrakis pentafluorophenyl porphyrin], etc. is illustrated. As metal chelate compound, metal salts (for example, transition-metals salt), such as a dimethylglyoxime, a dithizone, an oxine, an acetylacetone, a glycine, and EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), NTA, etc. can be illustrated, for example.

[0022] As an aromatic series polycyclic compound, the polynuclear hydrocarbon

compounded by condensation, such as petroleum systems, such as petroleum bottoms, naphtha pyrolysis residue, an ethylene bottom oil, coal liquid, and a coal tar, or coal system heavy oil, and naphthalene, the polynuclear hydrocarbon by which hetero atoms (a nitrogen atom, a sulfur atom, a boron atom, the Lynn atom, oxygen atom, etc.) were introduced into the structure of these hydrocarbons, and the polynuclear hydrocarbon which are further obtained by the solvent extraction from said residue etc. are illustrated.

[0023] The compound which has the poly acene system skeletal structure is a heat treatment object of the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which are indicated by JP,60-170163,A, and the atomic ratios of a hydrogen atom / carbon atom are 0.05-0.5.

[0024] Especially as a compound which has a halogen atom, it is not limited, for example, chlorinated hydrocarbons corresponding to these, such as hydrocarbons fluoride, fluoride aromatic series polycyclic compounds (fluoride pitch etc.), a heavy oil fluoride, 6 fluoride benzene, octafluoro naphthalene, decafluoro phenanthrene, and a decafluoro pyrene, smell carbonizing-ized hydrogen, and iodination hydrocarbons can be illustrated. A fluoride pitch is desirable among these halogenides. These halogenides are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0025] In addition, porphyrins can be used as porphyrin DIN DORIMA, and it can also use the poly aniline, making it combine with an electron donor, an electron acceptor, and an electronic transporter by the chemical bond.

[0026] The photo-electric-conversion ingredient which consisted of said components realizes the Takayasu quality and a high energy conversion rate. That is, while an electron moves to an electron acceptor from an electron donor by optical pumping, an electron hole moves to an electron donor and a charge separation condition generates efficiently. For example, while an electron moves to an electron acceptor from a photosensitizer by optical pumping of a photosensitizer, an electron hole moves to an electron donor from a photosensitizer, and a charge separation condition can be formed efficiently. And directivity can be given to a charge separation condition by the electronic transporter of a line or tubed carbon. Therefore, without deactivating, he can convey a charge and it is thought that high stability and photoelectric conversion efficiency are acquired.

[0027] With such a photo-electric-conversion ingredient, probably because many pi electron systems exist in carbon material, such as fullerene and carbon nanotubes, with structural singularity, a strong interaction with light, intermolecular charge transfer, an electronic transport phenomenon, etc. arise, and it is thought that a photo-electric-conversion function is discovered at high effectiveness. For example, a photosensitizer gives an electron hole to an electron donor while it generates a carrier or a charge (an electron and electron hole) by optical pumping and gives an electron to an electron acceptor. Therefore, the photosensitizer has the function to separate a carrier or a charge (an electron and electron hole), and makes a



consecutiveness reaction generate an available charge separation condition efficiently. Thus, since a photosensitizer can separate and convey the generated charge (an electron and electron hole), high photoelectric conversion efficiency is acquired as compared with the silicon system semi-conductor by charge generating in respect of pn junction. And lines, such as carbon nanotubes, or tubed carbon forms the percolation tract which is directive by little addition. Therefore, it is thought that the electronic transporter is very effective in charge transportation, and it can be conveyed, without carrying out deactivation of the charge.

[0028] Said each component may form a photo-electric-conversion ingredient or an optoelectric transducer using physical or chemical vapor deposition, a lithography technique, etc., may be compound-ized with matrix resin and may form a photo-electric-conversion ingredient or an optoelectric transducer. as matrix resin -- for example, polyolefine system resin (polyethylene system resin --) A polypropylene resin, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, etc., Vinyl acetate system resin (a vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, vinyl acetate-(meta) acrylic ester copolymer, etc.), (Meta) acrylic resin (a polymethyl-methacrylate and methyl-methacrylate-(meta) acrylic ester copolymer --) A methyl-methacrylate-styrene-(meta) acrylic ester copolymer etc., polystyrene system resin (a polystyrene and styrene-(meta) acrylic ester copolymer --) A styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, etc., Vinyl chloride system resin, polyester system resin (polyarylate system resin is included), Polyamide system resin, polycarbonate system resin, polyvinyl alcohol system resin, polyvinyl-acetal system resin (polyvinyl-butyral system resin etc.), polysulfone system resin, polyphenylene oxide system resin, etc. can be illustrated. These matrix resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0029] As matrix resin, the compound which has a conductive polymer and the polyacene system skeletal structure is desirable. as a conductive polymer -- for example, a polyacetylene system giant molecule (solvent insolubility resin, such as polyacetylene, --) The solvent fusibility polyacetylene system resin using phenylacetylene etc., a polyphenylene system macromolecule (for example, Pori (p-phenylene) system resin --) Polyphenylene vinylene system resin, such as Pori (m-phenylene) system resin and Pori (p-phenylenevinylene), Polyphenylene sulfide system resin, polyphenylene oxide system resin, etc., a heterocycle type giant molecule (poly thiophene system resin, such as polypyrrole and Pori (3-alkyl thiophene), --) Ionicity giant molecules (pyrrole system resin, such as poly aniline system resin and Pori (3-methyl-4-carboxy pyrrole) etc.), such as Pori Fran system resin, poly seleno FEN system resin, and poly tellurophene system resin, a ladder mold giant molecule, etc. can be illustrated. As a conductive polymer, solvent fusibility resin is usually used. In addition, especially the class of matrix resin is not restricted, but can be chosen according to the function of layers, such as an electronic supply layer and a charge transportation layer, and uses n mold conductive polymer as a charge transportation layer in many cases, using p mold

conductive polymer as an electronic supply layer in many cases.

[0030] The compound which has said poly acene system skeletal structure indicated by the term of a photosensitizer is contained in the compound which has the poly acene system skeletal structure.

[0031] In addition, if discotheque liquid crystal is used for an electron donor, it arranges in column structure and is effective for transportation of an electron hole and an electron.

[0032] If the conductive polymer which has a p type semiconductor-property is used as matrix resin, fullerene will be easy to serve as a charge transfer group substance which incorporates an electron donor and has a n-type-semiconductor-property. Furthermore, the complex with fullerene and a conductive polymer shows a big response especially to light. This is considered to originate in forming the donor-acceptor mold component explained by different optical induction charge transfer from the pn junction component of a silicon system semi-conductor, and an exciton generates it in the whole complex by optical exposure. Therefore, in combination with a conductive polymer, a carrier (an electron, electron hole) is efficiently generated by using fullerene as an electron donor.

[0033] In the photo-electric-conversion ingredient of this invention, the photosensitizer may be contained that what is necessary is just to consist of an electron donor, an electron acceptor, and an electronic transporter. Such a photo-electric-conversion ingredient may be the complex (or mixed constituent) of each component. In a desirable mode, each component of each other is associated and can be arranged two-dimensional (stratified) or in three dimensions. for example, two-dimensional in each component or three dimensions ---like -- arrangement, association, or the structure that carried out orientation -- setting -- between an electron donor and electronic transporters -- an electron acceptor -- a carrier (electron) -- the gestalt which can be given to a charge transporter -- arrangement, association, or orientation -- carrying out -- \*\*\*\* -- between an electron donor and electronic transporters -- a photosensitizer -- intervening -- and an electron acceptor -- a carrier (electron) -- the gestalt which can be given to a charge transporter -- arrangement and association -- or orientation may be carried out.

[0034] In order to dissociate and to move efficiently the carrier or charge (the electron or electron hole) generated by optical pumping of a photosensitizer, while the electron donor joins together or is close (or orientation), the electron acceptor (spherical shell-like carbon) joins together or is also close to the photosensitizer in the desirable mode, with the gestalt which can convey a carrier (or orientation). Furthermore, a charge transporter (a line or tubed carbon) is the gestalt which can convey a carrier, joins together or is close with said electron acceptor (spherical shell-like carbon) at least (or orientation), with said electron donor and said electron acceptor (spherical shell-like carbon), a charge transporter (a line or tubed carbon) is the gestalt which can convey a carrier through a photosensitizer, and may combine it, or may be close (or orientation). As such a photo-electric-conversion

ingredient, the complex expressed with the following type can be illustrated, for example.

[0035] Ed-L1-P-L2-Ea-(Ct)

(Among a formula, a photosensitizer and Ea show an electron acceptor, Ct shows [ Ed ] a charge transporter in an electron donor and P, and, as for Ea-(Ct), an electron acceptor Ea and the charge transporter Ct show association, contiguity, or that orientation is carried out.) It differs and L1 and L2 show the same or the linker which connects an electron donor Ed, Photosensitizer P, and an electron acceptor Ea, respectively.

In addition, association formed as a linker for combining said each component using the reaction of common use, for example, direct coupling, amide association, an ester bond, a urethane bond, ether linkage, etc. can be used. In addition, as an example of these linkers, JP,2000-261016,A etc. can be referred to, for example.

[0036] In the desirable mode, the photo-electric-conversion ingredient (or optoelectric transducer) has two-dimensional layer structure (laminated structure). Such a laminated structure has the laminated structure which consisted of an electronic supply layer containing an electron donor, and an electron transport layer formed on this electronic supply layer. This electron transport layer usually contains an electron acceptor and electronic (spherical shell-like carbon etc.) transporters (a line or tubed carbon). The structure which consisted of charge transportation layers which are formed on the photosensitization layer which is formed on the electronic supply layer which contains an electron donor especially, and this electronic supply layer, and contains a photosensitizer, and this photosensitization layer, and contain an electron acceptor and an electronic transporter is included. In addition, the photosensitizer of a photosensitization layer may be distributed near the interface of an electronic supply layer and a charge transportation layer.

[0037] In the photo-electric-conversion ingredient of such layer structure, the electronic supply layer and the charge transportation layer may contain spherical shell-like carbon. Moreover, the concentration of the carbon of the shape of a spherical shell in an electronic supply layer and a charge transportation layer may differ. For example, the concentration of the spherical shell-like carbon in an electronic supply layer may be smaller than the concentration of the spherical shell-like carbon in a charge transportation layer. For example, the difference of the content of the spherical shell-like carbon of an electronic supply layer and a charge transportation layer may be 5 - 70-% of the weight (for example, 10 - 50 % of the weight) extent preferably one to 80% of the weight, for example. The content of the spherical shell-like carbon in a charge transportation layer of the content of the spherical shell-like carbon in an electronic supply layer may be 10 % of the weight or more (for example, about 10 - 70 % of the weight) 10 or less (for example, 0 - 10 % of the weight, especially about 0 - 7 % of the weight) % of the weight.

[0038] In the photo-electric-conversion ingredient or component of said layer structure, each class may be formed by chemical, physical vapor deposition, the

coating method using said matrix resin (conductive polymer etc.), the approaches that combined these approaches, etc., such as the various producing-film methods, for example, sputtering, and vacuum evaporation. For example, on a substrate, the coating liquid which contains spherical shell-like carbon and matrix resin according to an electron donor and the need is coated, an electronic supply layer is formed, the coating liquid containing a photosensitizer and matrix resin is coated, a photosensitization layer is formed, and a charge transportation layer can be formed by coating the paint containing an electron acceptor, an electronic transporter, and matrix resin. Moreover, desired layers (for example, photosensitization layer etc.) may be formed with chemical or physical vapor deposition as occasion demands.

[0039] the rate of the spherical shell-like carbon in an electronic supply layer -- the matrix resin 100 weight section -- receiving -- for example, 0.01 - 10 weight section -- desirable -- 0.1 - 9 weight section -- it is 1 - 8 weight section extent still more preferably.

[0040] the rate of a photosensitizer [ on a photosensitization layer and as opposed to the whole 100 weight section ] -- for example, the 1 - 100 weight section -- desirable -- the 2 - 100 weight section -- it is 5 - 100 weight section extent still more preferably.

[0041] In a charge transportation layer, the rate of an electron acceptor (spherical shell-like carbon) to the whole 100 weight section Preferably more than 10 weight sections (for example, 10 - 200 weight section extent) For example, more than 15 weight sections They are more than 20 weight sections (for example, 20 - 120 weight section extent) preferably to (for example, 15 - 150 weight section extent) and a pan. The rate of an electronic transporter (a line or tubed carbon) For example, they are more than 2 weight sections (for example, 2 - 30 weight section extent) still more preferably preferably more than 1 weight section (for example, 1 - 50 weight section extent) more than the 0.1 weight sections (for example, 0.5 - 100 weight section extent).

[0042] furthermore, the thickness of an electronic supply layer -- for example, 5nm - 50nm - 50 micrometers 300 micrometers (for example, 5nm - 30 micrometers) are 50nm - about 30 micrometers still more preferably preferably. the thickness of a photosensitization layer -- for example, 5nm - 5nm - 5 micrometers 50 micrometers are 5nm - about 1 micrometer still more preferably preferably. the thickness of a charge transportation layer -- for example, 5nm - 50nm - 50 micrometers 300 micrometers (for example, 5nm - 30 micrometers) are 50nm - about 30 micrometers still more preferably preferably.

[0043] The substrate with which said component and layer can combine said substrate physically or chemically by adsorption, a chemical bond, etc. according to the class and application of a photo-electric-conversion ingredient, for example, a conductor, a semi-conductor, and an insulator (for example, conductive metals, such as gold, silver, copper, and aluminum, --) transparence insulators, such as half-conductors, such as transparence conductors, such as tin oxide, indium oxide, a zinc

oxide, and ITO, or a half-conductor, and silicon, or an insulator, glass, and plastic film, conductivity, semi-conductivity, or the insulating ceramics -- etc. -- from -- it can choose suitably.

[0044] In addition, a substrate can also be used as an electrode of an optoelectric transducer (for example, photoelectric cells, such as a solar battery). In this case, a transparence conductor or a half-conductor can be used for the electrode by the side of the incidence of light, and conductive metals, such as a metal, etc. can be used for the electrode of the opposite side. Moreover, the transparence conductor by the side of the incidence of light may be protected with transparence substrates (glass plate etc.).

[0045] As a solvent of said coating liquid, alcohols, ester, ketones, ether, amides, a sulfur content compound (sulfoxides are included), halogenated hydrocarbon, and hydrocarbons are mentioned, and a solvent may be used as a mixed solvent, for example. In addition, since aromatic hydrocarbon (benzene, toluene), alicycle group hydrocarbons, aliphatic hydrocarbon (cyclohexane etc.) (normal hexane etc.), halogenated hydrocarbon, carbon disulfides (a methylene chloride, chloroform, trichloroethylene, etc.), etc. have many amounts of dissolutions to fullerene and nanotubes, they are suitable.

[0046] In addition, after being able to adopt the approaches of common use, such as for example, a spin coating method, a spray coating method, the roll coating method, and vacuum deposition, as coating and coating it with coating liquid, the photo-electric-conversion ingredient which has layer structure can be obtained by drying.

[0047] More specifically in the optoelectric transducer of the layer structure, an electronic supply layer can be formed with low-concentration (for example, 10 or less % of the weight) fullerene (C60 etc.) and matrix resin (conductive polymers, such as thiophene system resin and phenylene system resin, especially p mold conductive polymer). This electronic supply layer may contain charge transportability compounds (for example, disothèque liquid crystal which can convey an electron hole) before and behind percolation concentration.

[0048] Since a photosensitization layer makes charge separation generate, it may be distributing [ the photosensitizer ] in the interface of an electronic supply layer and a charge transportation layer that what is necessary is just to intervene between an electronic supply layer and a charge transportation layer. Moreover, the spectral characteristics of an optoelectric transducer are improvable with a class, a layer or a distributed gestalt of a photosensitizer, etc.

[0049] An electron transport layer can be formed with for example, fullerene (C60 etc.), carbon nanotubes, and matrix resin (conductive polymer, especially n mold conductive polymer). The charge transportability compound as well as carbon nanotubes may be included in this electron transport layer by the concentration beyond a percolation threshold. In this case, the compound which produces optical induction charge transfer between conductive polymers with fullerene (C60 fullerene etc.) may be used.

[0050] The broad application to various photo-electric-conversion devices, current-to-light-transference devices, or optoelectronics devices using a photo-electric-conversion function, a magnification function, an optical-rectification function, etc. is possible for the photo-electric-conversion ingredient and optoelectric transducer, or device of this invention. For example, it is useful as an electronic device or optoelectric transducers (diode, a rectifying device, a photodiode, a photosensor, an optical switch, a transistor, FET, holographic component, etc.), photoelectric cells (solar battery etc.), a photovoltaic cell, optical recording material (the photo conductor in an electrophotography method, a photoconductivity toner, optical memory, etc.), etc. Especially, photoelectric conversion efficiency is high, and since it is moreover stable, it is suitable as an optoelectric transducer of a photoelectric cell. And since large-area-izing, thin-film-izing, lightweight-izing, and the cost cut are possible, a photo-electric-conversion device can be applied to a wall, an aperture, etc., and can be used as an optoelectric transducer of a next-generation solar battery.

[0051]

[Effect of the Invention] Since spherical shell-like carbon, a line, or tubed carbon is combined in this invention, a photo-electric-conversion function is high. Moreover, large-area-izing, thin-film-izing, lightweight-izing, and a cost cut are possible. And easy structure shows high stability and conversion efficiency. Therefore, a photo-electric-conversion ingredient or its component is suitable for the photoelectric cell (especially solar battery).

[0052]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0053] In addition, the molecule qualification object was prepared in the following examples, using the following two approaches as the molecule qualification approach (the butyl-ized approach). (1) C60 fullerene, a carbon nanotube or a graphite ribbon (5g), dibutyl zinc (105g), and iodation butyl (50ml) were put into the flask, and it stirred at 180 degrees C for 4 hours. Ethanol and dilute hydrochloric acid washed after reaction termination, and the butyl ghost was prepared. (2) C60 fullerene, the carbon nanotube or the graphite ribbon (5g), Potassium K (7g), and Tetrahydrofuran THF (100ml) were put into the three necked flask, and it stirred at 60 degrees C under ultrasonic irradiation for 5 hours. Then, 90ml iodation butyl was added and it stirred at the room temperature overnight. The residue was washed by water-ethanol after distilling off a solvent, and the butyl ghost was prepared.

[0054] The example 1 conductive polymer OOPPV (Pori (2, 5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene)) was dissolved into chloroform, and the C60 fullerene 5 weight section (as opposed to said conductive polymer 100 weight section) which carried out molecule qualification as an electron donor was added and ultrasonicated in this solution. On the quartz-glass substrate which formed the ITO film for the obtained paint as a transparent electrode, the spin coat was carried out and the thin film

(electronic supply layer with a thickness of 120nm) was formed.

[0055] Moreover, the conductive polymer CNPPV (CN Pori (p-phenylenevinylene)) was dissolved into the trichloroethylene, and the C60 fullerene 20 weight section and the carbon nanotube (average diameter [ of 40–200nm ], average die length of 20–30 micrometers) 2 weight section which carried out molecule qualification by polyethylene oxide as a charge transporter were added and ultrasonicated as an electron acceptor in this solution. The spin coat of the obtained paint was carried out on the electronic supply layer, and the charge transportation layer (thickness of 50nm) was formed. Furthermore, on the charge transportation layer, aluminum was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the component was produced.

[0056] In addition, using the graphite electrode, arc discharge of the C60 above-mentioned fullerene was carried out in the helium ambient atmosphere of 100mmHg, and it extracted the obtained soot with benzene, made the basic activated alumina support for C60 obtained mixture, and prepared it by carrying out column separation purification by using a hexane as an expansion solvent. Moreover, using the CVD method, a carbon nanotube is 700 degrees C and prepared nickel-phthalocyanine as a raw material.

[0057] DC power supply were connected to the produced component, and the photoconductivity was investigated. The component was an insulator when not irradiating light. The photocurrent was observed when the light of a light field was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 700nm or less.

[0058] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, fault power occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 4%.

[0059] By carrying out vacuum deposition of the porphins (OKUTA ethyl porphyrin) as example 2 photosensitizer, the same component as an example 1 was produced except forming a photosensitization layer (thickness of 40nm) between an electronic supply layer and a charge transportation layer. The photocurrent was observed when the light of a light field was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and also measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less. Moreover, the photocurrent value increased as compared with the example 1.

[0060] When this solar battery irradiated the homogeneous light with a wavelength [ a transparent electrode side to ] of 635nm to the rectifying action, it turned out that fault power occurs and is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 5%.

[0061] Three examples formed in matrix resin (60 % of the weight (2, 5-dioctyloxy-

p-phenylenevinylene) of OOPV Pori, 30 % of the weight (CN Pori (p-phenylenevinylene)) of CNPPV(s)) 2 % of the weight of carbon nanotubes which carried out molecule qualification by polyethylene oxide as 5 % of the weight of C60 fullerene and the charge transportation body as an electron acceptor, and the photoconductor which carried out molecular dispersion of the 3 % of the weight (OKUTA ethyl porphin) of the porphins as a photosensitizer. In addition, the same fullerene and same carbon nanotube as an example 1 were used for fullerene and a carbon nanotube.

[0062] That is, the above-mentioned component was dissolved in chloroform / trichloroethylene mixed solvent, on the quartz-glass substrate which formed the ITO film for the obtained paint as a transparent electrode, the spin coat was carried out and the thin film (thickness of 0.3 micrometers) of a photoconductive layer was formed. Furthermore, on the photoconductive layer, aluminum was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the component was produced.

[0063] The DC power supply was connected to the produced component, and the photoconductivity was investigated. The photo conductor was an insulator when not irradiating light. The photocurrent was observed when the light of a light field was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0064] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, fault power occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 3.5%.

[0065] The example 4 conductive polymer OOPPV (Pori (2, 5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene)) was dissolved into the chlorobenzene, and this solution was ultrasonicated. On the quartz-glass substrate which formed the ITO film for the obtained paint as a transparent electrode, the spin coat was carried out and the thin film (electronic supply layer with a thickness of 120nm) was formed.

[0066] Moreover, the conductive polymer CNPPV (CN Pori (p-phenylenevinylene)) was dissolved into the trichloroethylene, and the carbon nanotube (average diameter [ of 40-200nm ], average die length of 20-30 micrometers) 2 weight section was added and ultrasonicated as a charge transporter with the C60 fullerene 20 weight section as an electron acceptor in this solution. The spin coat of the obtained paint was carried out on the electronic supply layer, and the charge transportation layer (thickness of 50nm) was formed. Furthermore, on the charge transportation layer, aluminum was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the component was produced.

[0067] DC power supply were connected to the produced component, and the photoconductivity was investigated. The component was an insulator when not irradiating light. The photocurrent was observed when the light of a light field was



irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 700nm or less.

[0068] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 0.8%.

[0069] It replaced with example 5 carbon nanotube, and the same component as an example 4 was produced except using a graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of the light region of this component was irradiated from the transparent electrode side. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 700nm or less.

[0070] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 0.7%.

[0071] It replaced with example 6C60 fullerene and a carbon nanotube, and the same component as an example 4 was produced except using a graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 700nm or less.

[0072] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 0.5%.

[0073] By carrying out vacuum deposition of the porphins (OKUTA ethyl porphyrin) as example 7 photosensitizer, the same component as an example 4 was produced except forming a photosensitization layer (thickness of 40nm) between an electronic supply layer and a charge transportation layer. The photocurrent was observed when the light of a light field was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and also measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less. Moreover, the photocurrent value increased as compared with the example 4.

[0074] When this solar battery irradiated the homogeneous light with a wavelength [ a transparent electrode side to ] of 635nm to the rectifying action, it turned out that an overvoltage occurs and is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 1.5%.

[0075] The example 8 conductive polymer OOPPV was dissolved into the chlorobenzene, and the C60 fullerene 5 weight section (as opposed to the OOPPV 100 weight section) was added and ultrasonicated as an electron donor in this solution. On the quartz-glass substrate which formed the ITO film for the obtained paint as a transparent electrode, the spin coat was carried out and the thin film (electronic supply layer with a thickness of 120nm) was formed.

[0076] Moreover, the conductive polymer CNPPV was dissolved into the trichloroethylene, and the carbon nanotube (average diameter [ of 40–200nm ], average die length of 20–30 micrometers) 2 weight section was added and ultrasonicated as a charge transporter with the C60 fullerene 20 weight section as an electron acceptor in this solution. The spin coat of the obtained paint was carried out on the electronic supply layer, and the charge transportation layer (thickness of 50nm) was formed. Furthermore, on the charge transportation layer, aluminum was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the component was produced.

[0077] The DC power supply was connected to the produced component, and the photoconductivity was investigated. The component was an insulator when not irradiating light. The photocurrent was observed when the light of a light field was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 700nm or less.

[0078] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The energy conversion efficiency of this solar battery was 2%.

[0079] By carrying out vacuum deposition of the porphins (OKUTA ethyl porphyrin) as example 9 photosensitizer, the same component as an example 8 was produced except forming a photosensitization layer (thickness of 40nm) between an electronic supply layer and a charge transportation layer. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependence of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0080] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 3%.

[0081] It replaced with example 10C60 fullerene and a carbon nanotube, and the same component as an example 8 was produced except using molecule qualification C60 fullerene and a molecule qualification carbon nanotube. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the

tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0082] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 4%.

[0083] Instead of example 11C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 9 was produced except using molecule qualification C60 fullerene and a molecule qualification carbon nanotube. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0084] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 5%.

[0085] Instead of example 12C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 8 was produced except using molecule qualification C60 fullerene and a molecule qualification graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0086] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 4.5%.

[0087] Instead of example 13C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 9 was produced except using molecule qualification C60 fullerene and a molecule qualification graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0088] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The

conversion efficiency of this solar battery was 5.3%.

[0089] Instead of example 14C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 8 was produced except using a molecule qualification graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0090] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 3.5%.

[0091] Instead of example 15C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 9 was produced except using a molecule qualification graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0092] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 4.6%.

[0093] The photoconductor which the molecule qualification C60 fullerene 5 weight section as an electron acceptor and the molecule qualification carbon nanotube 2 weight section as a charge transporter are distributed in the matrix resin OOPPV60 weight section and the CNPPV30 weight section as 16 examples, and made them distribute said porphin 3 weight section as a photosensitizer was produced. That is, the above-mentioned component was mixed with the chlorobenzene / trichloroethylene mixed solvent, on the quartz-glass substrate which formed the ITO film for the obtained paint as a transparent electrode, the spin coat was carried out and the thin film (thickness of 0.3 micrometers) of a photoconductive layer was formed. Furthermore, on the photoconductive layer, aluminum was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the component was produced. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0094] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The

conversion efficiency of this solar battery was 3.5%.

[0095] Instead of example 17C60 fullerene and a carbon nanotube, the same component as an example 16 was produced except using a molecule qualification graphite ribbon. The photocurrent was observed when the light of a light region was irradiated from the transparent electrode side at this component. As a result of carrying out the spectrum of the tungsten lamp and measuring the wavelength dependency of photocurrent reinforcement, the optical response was observed to the wavelength of 800nm or less.

[0096] When this solar battery showed the rectifying action and the homogeneous light with a wavelength of 635nm was irradiated from the transparent electrode side, the overvoltage occurred, and it turned out that it is a good solar battery. The conversion efficiency of this solar battery was 3.9%.

---

[Translation done.]

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-335004  
(P2002-335004A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/04		C 0 8 K 7/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 8 L 101/00	5 F 0 5 1
C 0 8 L 101/00		H 0 1 M 14/00	P 5 H 0 3 2
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-29524(P2002-29524)	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成14年2月6日(2002. 2. 6)	(72) 発明者	山口 千春 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-32652(P2001-32652)	(72) 発明者	松井 久次 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
(32) 優先日	平成13年2月8日(2001. 2. 8)	(72) 発明者	吉野 勝美 大阪府岸和田市尾生町166-3
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鯨田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換材料および光電池

(57) 【要約】

【課題】 簡単な構造で、高い安定性および変換効率を有する光電変換材料およびそれを用いた光電池を提供する。

【解決手段】 光電変換材料は、電子供与体と、電子受容体としての球殻状炭素（フラーレン類など）と、電荷輸送体としての線状又は筒状炭素（カーボンナノチューブなど）とを含む。この光電変換材料は、さらに光増感剤（ポルフィリン類など）を含んでもよい。光電変換材料において、各成分は二次元的又は三次元的に配置又は配向させてもよく、例えば、電子供与体を含む電子供与層と、光増感剤を含む光増感層と、電子受容体と電荷輸送体とを含む電荷輸送層とで積層構造の光電変換材料又は素子を構成できる。電子供与層および電荷輸送層には球殻状の炭素を含有させてもよく、電子供与層における球殻状炭素の濃度は電荷輸送層よりも小さくしてもよい。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 電子供与体と、電子受容体としての球殻状炭素と、電荷輸送体としての線状又は筒状炭素とを含む光電変換材料。

【請求項2】 さらに光増感剤を含む請求項1記載の光電変換材料。

【請求項3】 電子供与体と電荷輸送体との間に光増感剤が介在し、かつ電子受容体がキャリアを電荷輸送体に付与可能な形態で、それぞれの成分が二次元的又は三次元的に配置又は配向している請求項1記載の光電変換材料。

【請求項4】 電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成され、かつ電子受容体と電荷輸送体とを含む電荷輸送層とで構成されている請求項1記載の光電変換材料。

【請求項5】 電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成され、かつ光増感剤を含む光増感層と、この光増感層上に形成され、かつ電子受容体と電荷輸送体とを含む電荷輸送層とで構成されている請求項1～3のいずれかの項に記載の光電変換材料。

【請求項6】 電子供与層および電荷輸送層が球殻状の炭素を含んでおり、電子供与層における球殻状炭素の濃度が電荷輸送層よりも小さい請求項4又は5記載の光電変換材料。

【請求項7】 球殻状の炭素が、フラーレン類、その修飾体および金属内包物から選択された少なくとも一種である請求項1～6のいずれかの項に記載の光電変換材料。

【請求項8】 線状又は筒状炭素が、チューブ状、繊維状またはリボン状の形態の炭素であり、かつカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、グラファイトリボン、フィブリル、グラファイト層間化合物、およびそれらの修飾体から選択された少なくとも一種である請求項1～6のいずれかの項に記載の光電変換材料。

【請求項9】 光増感剤が、ポルフィリン類、金属キレート化合物、ポリアニリン類、芳香族多環化合物、ポリアセン系骨格構造を有する化合物から選択された $\pi$ 電子系化合物である請求項2、3又は5に記載の光電変換材料。

【請求項10】 請求項1記載の光電変換材料で構成されている光電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子供与体、電子受容体、電荷輸送体及び必要により光増感剤で構成された光電変換材料およびそれを用いた光電池（太陽電池など）に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 現在実用化されている太陽電池には、シリコン系光電変換材料と化合物半導体系光電変換材料が

主に使用されており、有機系光電変換材料は余り使用されていない。一方、1977年に導電性ポリアセチレンが発見されて以来、有機薄膜を利用した太陽電池の研究も盛んに行われている。しかし、有機系材料を用いた太陽電池は、一般に、安定性が低く、しかもエネルギー変換率が低い。

【0003】 特開平10-81754号公報には、ピピリジル単位を有する金属錯体で構成され、可視光領域および近赤外領域でも感光性を有する金属錯体ポリマーが開示されている。しかし、この金属錯体ポリマーは構造が複雑であるとともにピピリジル単位に対して配位する特殊な配位子を用いる必要がある。

【0004】 特開平9-73180号公報には、炭素数70以上の基本骨格を有するカーボンクラスターなどの非晶質フラーレンおよびその誘導体の少なくとも一種と、この非晶質フラーレンが分散したマトリックスポリマーとで構成された光導電体が開示されている。この文献には、導電性支持体と、この導電性支持体上に形成された電荷輸送層および前記光導電体からなる電荷発生層とを備えた感光体も開示されている。これらの光電変換材料は、太陽電池などの光電池、感光体などの感光材料として有用である。しかし、この材料に対しても、さらに高い光電変換効率が求められている。

【0005】 特開2000-261016号公報には、C60、C70などの球殻状炭素分子を電子受容体として内包した化合物（例えば、フェロセンなどの有機金属錯体単位と、ポルフィリン単位と、フラーレン単位とが順次リンカーで結合した化合物）で構成された光電荷分離材料が開示されている。この文献には、電子供与体、光増感剤および電子受容体を三次元的に配置し、光励起による電荷分離状態に方向性を付与した光電荷分離材料と、この光電荷分離材料で構成された光電池も開示されている。しかし、前記光電荷分離材料は、フラーレンなどの球殻状炭素分子を電子受容体として内包させる必要があるため、構造が複雑化し、光電荷分離材料や光電池を高い生産性で工業的に有利に製造することが困難である。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、高い光電変換機能を有し、大面積化、薄膜化、軽量化やコストダウンが可能な光電変換材料およびそれを用いた光電池を提供することにある。

【0007】 本発明の他の目的は、構造が簡単であり、かつ高い安定性および変換効率を有する光電変換材料およびそれを用いた光電池を提供することにある。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、フラーレン類などの球殻状炭素が電子受容体として有効に機能するとともに、カーボンナノチューブ類などの線状又は筒状炭素が電荷輸送体として有効に機能すること、また、平面的

(又は二次元的構造)かつ線状の炭素(例えば、グラファイトリボンなど)が、電子受容体と電荷輸送体としての両機能を有することを見だし、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の光電変換材料は、電子供与体と、球殻状炭素と、線状又は筒状炭素とを含む。光電変換材料は、さらに光増感剤を含んでもよい。光電変換材料において、前記各成分(電子供与体、球殻状炭素、線状又は筒状炭素および必要により光増感剤)の配置又は配列状態は、電子供与体からのキャリア(電子又は正孔)が電子輸送体に効率よく輸送される限り特に制限されず、例えば、電子供与体と電子輸送体との間に光増感剤が介在し、かつ電子受容体がキャリア(電子、正孔)を電荷輸送体に付与可能な形態で、それぞれの成分が二次元的又は三次元的に配置又は配向していてもよい。より具体的には、二次元的構造の光電変換材料は、例えば、電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成され、かつ電子受容体と電子輸送体(又は電荷輸送体)とを含む電荷輸送層とで構成してもよい。また、電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成され、かつ光増感剤を含む光増感層と、この光増感層上に形成され、かつ電子受容体と電子輸送体(又は電荷輸送体)とを含む電荷輸送層とで構成してもよい。このような二次元的構造の光電変換材料において、電子供与層および電荷輸送層は球殻状の炭素を含んでもよく、電子供与層と電荷輸送層との間には球殻状炭素の濃度差を形成してもよい。例えば、電子供与層における球殻状炭素の濃度は電荷輸送層よりも小さくてもよい。

【0010】前記球殻状の炭素としては、フラーレン類、その修飾体、金属内包物などが例示でき、線状又は筒状炭素としては、チューブ状、繊維状またはリボン状の形態の炭素、例えば、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、グラファイトリボン、フィブリル、グラファイト層間化合物、それらの修飾体などが例示できる。さらに、光増感剤としては、 $\pi$ 電子系化合物、例えば、ポルフィリン類、金属キレート化合物、ポリアニリン類、芳香族多環化合物、ポリアセン系骨格構造を有する化合物などが例示できる。

【0011】前記光電変換材料は、高い光電変換効率を有しており、安定性も高い。そのため、本発明は、前記光電変換材料で構成された種々の素子又はユニット、例えば、光電池(太陽電池など)も包含する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換材料の特色は、球殻状炭素と線状又は筒状炭素とを組み合わせている点にある。前記球殻状炭素は電子受容体として機能させることができ、線状又は筒状炭素は電荷輸送体として機能させることができる。また、平面的(又は二次元的構造)で、しかも線状の炭素(例えば、グラファイトリボンなど)は、電子受容体と電荷輸送体との両機能を兼ね

備える。

【0013】球殻状炭素には、フラーレン類、その修飾体、金属内包物などが挙げられる。これらの球殻状炭素は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。フラーレン類としては、種々の立体構造を有するカーボンクラスタ、例えば、C60、C70、C74、C76、C78、C82、C84、C720、C860などのフラーレン類などが挙げられる。フラーレン類の形態は、例えば、サッカーボール状、バッキーボール状などであってもよい。

【0014】フラーレン類は置換基の導入などにより修飾されていてもよい。修飾方法は、特に限定されず、例えば、フラーレン類の反応性に富む炭素5員環部を化学的に修飾できる。置換基の種類は、特に限定されず、例えば、アルキル基(メチル基、*t*-ブチル基などのC1-10アルキル基など)、アリール基(フェニル基など)、アラールキル基(ベンジル基など)、ジオキサラン単位、ハロゲン又は酸素原子などが例示でき、液晶ポリマー、色素類、ポリエチレンオキシドなどの導入により修飾してもよい。フラーレン類の修飾により、溶媒、高分子への可溶化や親和性の改善、フラーレン類の配列又は配向を可能にする。

【0015】金属を内包したフラーレン類としては、種々の金属、例えば、周期表第1A族元素(K、Na、Rbなど)、周期表第2A族元素、ランタノイド族元素(Laなど)などの金属がドーブされたフラーレン類が例示できる。ドーパントとしての金属は単独で又は二種以上組み合わせてドーブしてもよい。これらの金属内包フラーレン類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0016】線状又は筒状炭素には、チューブ状、繊維状またはリボン状の形態の炭素が含まれる。このような炭素としては、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル、グラファイトナノファイバー(又はカーボンナノファイバー)、グラファイトリボン、フィブリル、グラファイト層間化合物などが例示できる。これらの炭素材は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0017】好ましい線状又は筒状炭素は、チューブ状又はリボン状、例えば、カーボンナノチューブ類、グラファイトリボン類である。カーボンナノチューブ類は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブであってもよく、バッキーオニオン(bucky-onion)構造を有していてもよい。

【0018】カーボンナノチューブ類などの線状又は筒状炭素の平均直径は、例えば、0.7~300nm、好ましくは0.7~250nm、さらに好ましくは1~250nm、特に5~250nm程度であってもよい。なお、前記平均直径は、リボン状の形態の炭素では、平均厚み又は平均幅を意味する。

【0019】溶媒、高分子への可溶化や親和性の改善、



線状又は筒状炭素の配列又は配向を制御するため、カーボンナノチューブ類などの炭素は、前記フラーレン類と同様に、置換基の導入などにより修飾してもよい。修飾方法および置換基の種類は、前記フラーレン類と同様である。なお、カーボンナノチューブ類には、金属内包フラーレン類と同じく、金属をドーブしてもよい。グラファイトリボンなどの平面的（二次元的構造）でしかも線状の炭素は構造的にエッジ部分を多く含むため、置換基の導入、修飾や金属内包が容易である。

【0020】電子供与体（正孔受容体又は電子発生剤）としては、特に限定されないが、導電性高分子であり、かつp型半導体としての機能を有する高分子が望ましい。このような電子供与体としては、PT[ポリ(3-アルキルチオフェン)]などのポリチオフェン系樹脂、PPV[ポリ(P-フェニレンビニレン)]、OOPV[ポリ(2,5-ジオクチルオキシ-P-フェニレンビニレン)]、PEDOT[ポリ(2,3-ジヒドロチエノ)[3,4-b]-1,4-ジオキン]、PSS[ポリ(スチレンスルホネート)]などのポリフェニレンビニレン系樹脂、ポリフェニレン系樹脂（例えば、ポリ(p-フェニレン)系樹脂、ポリ(m-フェニレン)系樹脂）やそれらの置換体などが挙げられる。

【0021】光増感剤としては、例えば、アンテナ分子、すなわち光を有効に吸収して他の物質に電子、正孔をトランスファーする化合物であればよく、例えば、 $\pi$ 電子系化合物（ポルフィリン類、金属キレート化合物、ポリアニリン、芳香族多環化合物、ポリアセン系骨格構造を有する化合物など）、異種元素を含む $\pi$ 電子系化合物（カルバゾールなど）、ハロゲン化された $\pi$ 電子系化合物、キナザリン又はその誘導体などが例示できる。ポルフィリン類としては、ポルフィリン骨格を有する種々の化合物、例えば、ポルフィリン、フタロシアニン、金属フタロシアニン（鉄フタロシアニンなどの遷移金属を含むフタロシアニン）、テトラベンゾポルフィリン又はテトラフェニルポルフィリン又はその誘導体〔金属テトラベンゾポルフィリン（亜鉛-テトラベンゾポルフィリン、マグネシウム-テトラベンゾポルフィリンなど）、テトラキスペンタフルオロフェニルポルフィリンなど〕などが例示される。金属キレート化合物としては、例えば、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、オキシム、アセチルアセトン、グリシン、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、NTAなどの金属塩（例えば、遷移金属塩）などが例示できる。

【0022】芳香族多環化合物としては、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタールなどの石油系又は石炭系重質油、ナフタレンなどの縮合によって合成された多環式炭化水素類、これら炭化水素類の構造中にヘテロ原子（窒素原子、イオウ原子、ホウ素原子、リン原子、酸素原子など）が導入された多環式炭化水素類、さらに前記残渣か

らの溶剤抽出などにより得られる多環式炭化水素類などが例示される。

【0023】ポリアセン系骨格構造を有する化合物は、特開昭60-170163号公報に記載されている芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物の熱処理物であって、水素原子/炭素原子の原子比が0.05~0.5である。

【0024】ハロゲン原子を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、フッ化炭化水素類、フッ化芳香族多環化合物（フッ化ピッチなど）、重質油フッ化物、六フッ化ベンゼン、オクタフルオロナフタレン、デカフルオロフェナンスレン、デカフルオロビレンなど）、これらに対応する塩化炭化水素類、臭化炭化水素類、ヨウ素化炭化水素類などが例示できる。これらのハロゲン化合物のうちフッ化ピッチが好ましい。これらのハロゲン化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0025】なお、ポルフィリン類は、ポルフィリンデンドリマーとして使用でき、ポリアニリンも化学結合により電子供与体、電子受容体、電子輸送体に結合させて使用できる。

【0026】前記成分で構成された光電変換材料は、高安定性および高エネルギー変換率を実現する。すなわち、光励起により電子供与体から電子受容体へ電子が移動するとともに、電子供与体へ正孔が移動し、電荷分離状態が効率よく生成する。例えば、光増感剤の光励起により光増感剤から電子受容体へ電子が移動するとともに、光増感剤から電子供与体へ正孔が移動し、電荷分離状態を効率よく形成できる。しかも、線状又は筒状炭素の電子輸送体により、電荷分離状態に方向性を与えることができる。そのため、失活することなく、電荷を輸送でき、高い安定性および光電変換効率が得られるものと思われる。

【0027】このような光電変換材料では、フラーレン類、カーボンナノチューブ類などの炭素材には構造的異質性ととともに多くの $\pi$ 電子系が存在するためか、光との強い相互作用、分子間電荷移動、電子輸送現象などが生じ、高い効率で光電変換機能が発現するものと思われる。例えば、光増感剤は、光励起によりキャリア又は電荷（電子と正孔）を生成し、電子受容体へ電子を与えるとともに、電子供与体へ正孔を与える。そのため、光増感剤は、キャリア又は電荷（電子と正孔）を分離する機能を有しており、後続反応に利用可能な電荷分離状態を効率よく生成させる。このように、光増感剤により、生成した電荷（電子と正孔）を分離して輸送できるため、pn接合面での電荷発生によるシリコン系半導体と比較して、高い光電変換効率が得られる。しかも、カーボンナノチューブ類などの線状または筒状炭素は少量の添加で方向性のあるパーコレーション伝導路を形成する。そのため、電子輸送体は、電荷輸送に極めて有効であり、電荷を失活させることなく輸送できるものと思われる。

【0028】前記各成分は、物理的又は化学的蒸着法、リソグラフィ技術などを利用して光電変換材料又は光電変換素子を形成してもよく、マトリックス樹脂と複合化して光電変換材料又は光電変換素子を形成してもよい。マトリックス樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）、酢酸ビニル系樹脂（酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）、（メタ）アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）、ポリスチレン系樹脂（ポリスチレン、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体など）、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂（ポリアリレート系樹脂を含む）、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂（ポリビニルブチラール系樹脂など）、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂などが例示できる。これらのマトリックス樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0029】マトリックス樹脂としては、導電性高分子、ポリアセン系骨格構造を有する化合物などが好ましい。導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン系高分子（ポリアセチレンなどの溶媒不溶性樹脂、フェニルアセチレンなどを用いた溶媒可溶性ポリアセチレン系樹脂など）、ポリフェニレン系高分子（例えば、ポリ（*p*-フェニレン）系樹脂、ポリ（*m*-フェニレン）系樹脂、ポリ（*p*-フェニレンビニレン）などのポリフェニレンビニレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂など）、複素環式高分子（ポリピロール、ポリ（3-アルキルチオフェン）などのポリチオフェン系樹脂、ポリフラン系樹脂、ポリセレンフェン系樹脂、ポリテルロフェン系樹脂など）、イオン性高分子（ポリアニリン系樹脂、ポリ（3-メチル-4-カルボキシピロール）などのピロール系樹脂など）、はしご型高分子などが例示できる。導電性高分子としては、通常、溶媒可溶性樹脂が使用される。なお、マトリックス樹脂の種類は特に制限されず、電子供与層や電荷輸送層などの層の機能に応じて選択でき、電子供与層としては $p$ 型導電性高分子を用いる場合が多く、電荷輸送層としては $n$ 型導電性高分子を用いる場合が多い。

【0030】ポリアセン系骨格構造を有する化合物には、例えば、光増感剤の項で記載した前記ポリアセン系骨格構造を有する化合物が含まれる。

【0031】なお、ディスコティック液晶を電子供与体

に用いると、カラム構造に配列し、正孔や電子の輸送に効果的である。

【0032】マトリックス樹脂として、 $p$ 型半導体的性質を有する導電性高分子を用いると、フラレン類は電子供与体を取り込んで $n$ 型半導体的性質を有する電荷移動型物質となりやすい。さらに、フラレン類と導電性高分子との複合体は、特に光に対して大きな応答を示す。このことは、シリコン系半導体の $pn$ 接合素子とは異なる光誘起電荷移動で説明されるドナー-アクセプター型素子を形成していることに起因すると思われる。光照射により複合体全体で励起子が発生する。そのため、導電性高分子との組合せにおいて、電子供与体としてフラレン類などを用いることにより、効率よくキャリア（電子、正孔）を生成する。

【0033】本発明の光電変換材料において、電子供与体、電子受容体および電子輸送体で構成されていればよく、光増感剤を含有していてもよい。このような光電変換材料は各成分の複合体（又は混合組成物）であってもよい。好ましい態様において、各成分は、互いに関連付けて、二次元的（層状）又は三次元的に配置できる。例えば、それぞれの成分が二次元的又は三次元的に配置、結合又は配向した構造において、電子供与体と電子輸送体との間に、電子受容体がキャリア（電子）を電荷輸送体に付与可能な形態で配置、結合又は配向していてもよく、電子供与体と電子輸送体との間に光増感剤が介在し、かつ電子受容体はキャリア（電子）を電荷輸送体に付与可能な形態で配置、結合又は配向していてもよい。

【0034】好ましい態様では、光増感剤の光励起により生成したキャリア又は電荷（電子又は正孔）を分離して効率よく移動させるため、光増感剤には、キャリアを輸送可能な形態で、電子供与体が結合又は近接（又は配向）しているとともに、電子受容体（球殻状炭素）も結合又は近接（又は配向）している。さらに、電荷輸送体（線状又は筒状炭素）は、キャリアを輸送可能な形態で、少なくとも前記電子受容体（球殻状炭素）と結合又は近接（又は配向）しており、電荷輸送体（線状又は筒状炭素）は、光増感剤を介して、キャリアを輸送可能な形態で、前記電子供与体および前記電子受容体（球殻状炭素）と結合又は近接（又は配向）していてもよい。このような光電変換材料としては、例えば、下記式で表される複合体が例示できる。

【0035】 $Ed-L1-P-L2-Ea-(Ct)$

（式中、 $Ed$ は電子供与体、 $P$ は光増感剤、 $Ea$ は電子受容体、 $Ct$ は電荷輸送体を示し、 $Ea-(Ct)$ は電子受容体 $Ea$ と電荷輸送体 $Ct$ とが結合、近接又は配向していることを示す。 $L1$ および $L2$ はそれぞれ同一又は異なって、電子供与体 $Ed$ 、光増感剤 $P$ 、電子受容体 $Ea$ を連結するリンカーを示す）

なお、前記各成分を結合させるためのリンカーとしては、慣用の反応を利用して形成される結合、例えば、直

接結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合などが利用できる。なお、これらのリンカーの一例としては、例えば、特開2000-261016号公報などを参照できる。

【0036】好ましい態様において、光電変換材料（又は光電変換素子）は、二次元的な層構造（積層構造）を有している。このような積層構造は、例えば、電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成された電子輸送層とで構成された積層構造を有している。この電子輸送層は、通常、電子受容体（球殻状炭素など）と電子輸送体（線状又は筒状炭素など）とを含んでいる。特に、電子供与体を含む電子供与層と、この電子供与層上に形成され、かつ光増感剤を含む光増感層と、この光増感層上に形成され、かつ電子受容体と電子輸送体とを含む電荷輸送層とで構成された構造を含む。なお、光増感層の光増感剤は、電子供与層と電荷輸送層との界面近傍に分散していてもよい。

【0037】このような層構造の光電変換材料において、電子供与層および電荷輸送層は、球殻状の炭素を含んでいてもよい。また、電子供与層および電荷輸送層での球殻状の炭素の濃度は異なってもよい。例えば、電子供与層における球殻状炭素の濃度は、電荷輸送層での球殻状炭素の濃度より小さくてもよい。例えば、電子供与層と電荷輸送層との球殻状炭素の含有量の差は、例えば、1～80重量%、好ましくは5～70重量%（例えば、10～50重量%）程度であってもよい。電子供与層中の球殻状炭素の含有量は10重量%以下（例えば、0～10重量%、特に0～7重量%程度）、電荷輸送層中の球殻状炭素の含有量は10重量%以上（例えば、10～70重量%程度）であってもよい。

【0038】前記層構造の光電変換材料又は素子において、種々の製膜法、例えば、スパッタリング、蒸着などの化学的又は物理的蒸着法、前記マトリックス樹脂（導電性高分子など）を利用するコーティング法、これらの方法を組み合わせた方法などにより各層を形成してもよい。例えば、基板上に、電子供与体と必要により球殻状炭素とマトリックス樹脂とを含む塗布液をコーティングして電子供与層を形成し、光増感剤とマトリックス樹脂とを含む塗布液をコーティングして光増感層を形成し、電子受容体と電子輸送体とマトリックス樹脂とを含む塗布剤をコーティングすることにより電荷輸送層を形成できる。また、所望の層（例えば、光増感層など）は必要により化学的又は物理的蒸着法により形成してもよい。

【0039】電子供与層における球殻状炭素の割合は、マトリックス樹脂100重量部に対して、例えば、0.01～10重量部、好ましくは0.1～9重量部、さらに好ましくは1～8重量部程度である。

【0040】光増感層において、全体100重量部に対する光増感剤の割合は、例えば、1～100重量部、好ましくは2～100重量部、さらに好ましくは5～10

0重量部程度である。

【0041】電荷輸送層において、全体100重量部に対する電子受容体（球殻状炭素）の割合は、例えば、10重量部以上（例えば、10～200重量部程度）、好ましくは15重量部以上（例えば、15～150重量部程度）、さらに好ましくは20重量部以上（例えば、20～120重量部程度）であり、電子輸送体（線状又は筒状炭素）の割合は、例えば、0.1重量部以上（例えば、0.5～100重量部程度）、好ましくは1重量部以上（例えば、1～50重量部程度）、さらに好ましくは2重量部以上（例えば、2～30重量部程度）である。

【0042】さらに、電子供与層の厚みは、例えば、5nm～300μm（例えば、5nm～30μm）、好ましくは50nm～50μm、さらに好ましくは50nm～30μm程度である。光増感層の厚みは、例えば、5nm～50μm、好ましくは5nm～5μm、さらに好ましくは5nm～1μm程度である。電荷輸送層の厚みは、例えば、5nm～300μm（例えば、5nm～30μm）、好ましくは50nm～50μm、さらに好ましくは50nm～30μm程度である。

【0043】前記基板は、光電変換材料の種類や用途に応じて、前記成分や層が吸着や化学結合などにより物理的又は化学的に結合できる基板、例えば、導電体、半導体、絶縁体（例えば、金、銀、銅、アルミニウムなどの導電性金属、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITOなどの透明導電体又は半導電体、シリコンなどの半導電体又は絶縁体、ガラス、プラスチックフィルムなどの透明絶縁体、導電性、半導電性又は絶縁性セラミックスなど）などから適当に選択できる。

【0044】なお、基板は、光電変換素子（例えば、太陽電池などの光電池）の電極として使用することもできる。この場合には、光の入射側の電極には透明導電体又は半導電体が使用でき、反対側の電極には金属などの導電性金属などが使用できる。また、光の入射側の透明導電体は透明基板（ガラス板など）で保護してもよい。

【0045】前記塗布液の溶媒としては、例えば、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、アミド類、硫黄含有化合物（スルホキシド類を含む）、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などが挙げられ、溶媒は混合溶媒として使用してもよい。なお、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ノルマルヘキサンなど）、ハロゲン化炭化水素類（塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンなど）、二硫化炭素などは、フラーレン類、ナノチューブ類に対する溶解量が多いため好適である。

【0046】なお、コーティングには、例えば、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、蒸着法などの慣用の方法が採用でき、塗布

液をコーティングした後、乾燥することにより層構造を有する光電変換材料を得ることができる。

【0047】より具体的には、層状構造の光電変換素子において、電子供与層は、低濃度（例えば、10重量%以下）のフラレン類（C60など）と、マトリックス樹脂（チオフェン系樹脂、フェニレン系樹脂などの導電性高分子、特にp型導電性高分子）とで形成できる。この電子供与層は、電荷輸送性化合物（例えば、正孔を輸送可能なディスコティック液晶など）をパーコレーション濃度前後で含んでもよい。

【0048】光増感層は、電荷分離を生成させるため、電子供与層と電荷輸送層との間に介在していればよく、電子供与層と電荷輸送層との界面において光増感剤が分散していてもよい。また、光増感剤の種類や層又は分散形態などにより、光電変換素子のスペクトル特性を改善できる。

【0049】電子輸送層は、例えば、フラレン類（C60など）と、カーボンナノチューブ類と、マトリックス樹脂（導電性高分子、特にn型導電性高分子）とで形成できる。この電子輸送層には、カーボンナノチューブ類と同様に電荷輸送性化合物をパーコレーション閾値以上の濃度で含んでもよい。この場合、フラレン類（C60フラレンなど）とともに、導電性高分子との間で光誘起電荷移動を生じる化合物を用いてもよい。

【0050】本発明の光電変換材料および光電変換素子又はデバイスは、光電変換機能、増幅機能、光整流機能などを利用した種々の光電変換デバイス、電光変換デバイス又はオプトエレクトロニクスデバイスへの幅広い応用が可能である。例えば、電子素子又は光電変換素子（ダイオード、整流素子、フォトダイオード、光センサ、光スイッチ、トランジスタ、FET、ホログラフィック素子など）、光電池（太陽電池など）、光起電力素子、光記録材（電子写真方式での感光体、光導電性トナー、光メモリなど）などとして有用である。特に、光電変換効率が高く、しかも安定しているため、光電池の光電変換素子として適している。しかも、光電変換デバイスは、大面積化、薄膜化、軽量化やコストダウンが可能であるため、壁や窓などにも適用でき、次世代の太陽電池の光電変換素子として利用できる。

#### 【0051】

【発明の効果】本発明では、球殻状炭素と線状又は筒状炭素とを組み合わせているため、光電変換機能が高い。また、大面積化、薄膜化、軽量化やコストダウンが可能である。しかも、簡単な構造で、高い安定性および変換効率を示す。そのため、光電変換材料又はその素子は光電池（特に太陽電池）に適している。

#### 【0052】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0053】なお、以下の実施例において、分子修飾方法（ブチル化方法）としては、以下の2方法を用いて分子修飾物を調製した。（1）C60フラレン、カーボンナノチューブ又はグラファイトリボン（5g）、ジブチル亜鉛（105g）、ヨウ化ブチル（50ml）をフラスコに入れ、180℃で4時間攪拌した。反応終了後、エタノール、希塩酸で洗浄し、ブチル化物を調製した。

（2）C60フラレン、カーボンナノチューブ又はグラファイトリボン（5g）、カリウムK（7g）、テトラヒドロフランTHF（100ml）を三口フラスコに入れ、超音波照射下、60℃で5時間攪拌した。続いて、90mlのヨウ化ブチルを加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を留去後、残さを水-エタノールで洗浄し、ブチル化物を調製した。

#### 【0054】実施例1

導電性高分子OOPP（ポリ（2,5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン））をクロロホルム中に溶解させ、この溶液中に、電子供与体として分子修飾したC60フラレン5重量部（前記導電性高分子100重量部に対して）を加え、超音波処理した。得られた塗布剤を、透明電極としてITO膜を形成した石英ガラス基板上にスピンコートして薄膜（厚み120nmの電子供与層）を形成した。

【0055】また、導電性高分子CNPP（CN-ポリ（p-フェニレンビニレン））をトリクロロエチレン中に溶解させ、この溶液中に、電子受容体としてC60フラレン20重量部と、電荷輸送体としてポリエチレンオキシドで分子修飾したカーボンナノチューブ（平均直径40~200nm、平均長さ20~30μm）2重量部を加え、超音波処理した。得られた塗布剤を、電子供与層上にスピンコートし、電荷輸送層（厚み50nm）を形成した。さらに、電荷輸送層上にアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、素子を作製した。

【0056】なお、上記C60フラレンは、黒鉛電極を用い、100mmHgのヘリウム雰囲気下でアーク放電し、得られたススをベンゼンで抽出し、得られたC60混合物を、塩基性活性アルミナを担体とし、ヘキサンを展開溶媒として、カラム分離精製することにより調製した。また、カーボンナノチューブは、CVD法を用い、700℃で、Ni-フタロシアニンを原料として調製した。

【0057】作製した素子に直流電源を接続して、光導電性を調べた。光を照射しない場合、素子は絶縁体であった。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、700nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0058】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この

太陽電池のエネルギー変換効率は4%であった。

#### 【0059】実施例2

光増感剤としてのポルフィン類（オクタエチルポルフィリン）を真空蒸着することにより、電子供与層と電荷輸送層との間に光増感層（厚み40nm）を形成する以外は、実施例1と同様の素子を作製した。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性も測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。また、実施例1と比較して、光電流値が増加した。

【0060】この太陽電池は、整流性を、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電力が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池のエネルギー変換効率は5%であった。

#### 【0061】実施例3

素子は、マトリックス樹脂（OOPVポリ（2，5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン）60重量%、CNPPV（CNポリ（p-フェニレンビニレン））30重量%）に、電子受容体としてのC60フラレン5重量%と、電荷輸送物体としてポリエチレンオキシドで分子修飾したカーボンナノチューブ2重量%、光増感剤としてポルフィン類（オクタエチルポルフィン）3重量%とを分子分散させた光導電体を形成した。なお、フラレンおよびカーボンナノチューブは、実施例1と同様のフラレンおよびカーボンナノチューブを用いた。

【0062】すなわち、上記成分をクロロホルム/トリクロロエチレン混合溶媒に溶解し、得られた塗布剤を、透明電極としてITO膜を形成した石英ガラス基板上にスピンコートして光導電層の薄膜（厚み0.3μm）を形成した。さらに、光導電層上にアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、素子を作製した。

【0063】作製した素子に直接電源を接続して、光導電性を調べた。光を照射しない場合、感光体は絶縁体であった。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0064】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電力が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池のエネルギー変換効率は3.5%であった。

#### 【0065】実施例4

導電性高分子OOPPV（ポリ（2，5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン））をクロロベンゼン中に溶解させ、この溶液を超音波処理した。得られた塗布剤を、透明電極としてITO膜を形成した石英ガラス基板上にスピンコートして薄膜（厚み120nmの電子供与層）を形成した。

【0066】また、導電性高分子CNPPV（CNポリ（p-フェニレンビニレン））をトリクロロエチレン中に溶解させ、この溶液中に、電子受容体としてC60フラレン20重量部と、電荷輸送体としてカーボンナノチューブ（平均直径40~200nm、平均長さ20~30μm）2重量部を加え、超音波処理した。得られた塗布剤を、電子供与層上にスピンコートし、電荷輸送層（厚み50nm）を形成した。さらに、電荷輸送層上にアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、素子を作製した。

【0067】作製した素子に直流電源を接続して、光導電性を調べた。光を照射しない場合、素子は絶縁体であった。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、700nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0068】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池のエネルギー変換効率は0.8%であった。

#### 【0069】実施例5

カーボンナノチューブに代えて、グラファイトリボンを使用する以外は、実施例4と同様の素子を作製した。この素子の可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、700nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0070】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は0.7%であった。

#### 【0071】実施例6

C60フラレン、カーボンナノチューブに代えて、グラファイトリボンを使用する以外は、実施例4と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、700nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0072】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は0.5%であった。

#### 【0073】実施例7

光増感剤としてのポルフィン類（オクタエチルポルフィリン）を真空蒸着することにより、電子供与層と電荷輸送層との間に光増感層（厚み40nm）を形成する以外は、実施例4と同様の素子を作製した。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度

の波長依存性も測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。また、実施例4と比較して、光電流値が増加した。

【0074】この太陽電池は、整流性を、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池のエネルギー変換効率は1.5%であった。

#### 【0075】実施例8

導電性高分子OOPPВをクロロベンゼン中に溶解させ、この溶液中に、電子供与体としてC60フラーレン5重量部（OOPPВ100重量部に対して）を加え、超音波処理した。得られた塗布剤を、透明電極としてITO膜を形成した石英ガラス基板上にスピンコートして薄膜（厚み120nmの電子供与層）を形成した。

【0076】また、導電性高分子CNPPВをトリクロロエチレン中に溶解させ、この溶液中に、電子受容体としてC60フラーレン20重量部と、電荷輸送体としてカーボンナノチューブ（平均直径40~200nm、平均長さ20~30μm）2重量部を加え、超音波処理した。得られた塗布剤を、電子供給層上にスピンコートし、電荷輸送層（厚み50nm）を形成した。さらに、電荷輸送層上にアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、素子を作製した。

【0077】作製した素子に直接電源を接続して、光導電性を調べた。光を照射しない場合、素子は絶縁体であった。この素子に可視光領域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、700nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0078】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池のエネルギー変換効率は2%であった。

#### 【0079】実施例9

光増感剤としてのポルフィン類（オクタエチルポルフィリン）を真空蒸着することにより、電子供与層と電荷輸送層との間に光増感層（厚み40nm）を形成する以外は、実施例8と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0080】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は3%であった。

#### 【0081】実施例10

C60フラーレン及びカーボンナノチューブに代えて、分子修飾C60フラーレン、分子修飾カーボンナノチューブを使用する以外は、実施例8と同様の素子を作製した。

この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0082】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は4%であった。

#### 【0083】実施例11

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾C60フラーレン、分子修飾カーボンナノチューブを使用する以外は、実施例9と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0084】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は5%であった。

#### 【0085】実施例12

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾C60フラーレン、分子修飾グラファイトリボンを使用する以外は、実施例8と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0086】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は4.5%であった。

#### 【0087】実施例13

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾C60フラーレン、分子修飾グラファイトリボンを使用する以外は、実施例9と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観測された。

【0088】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は5.3%であった。

#### 【0089】実施例14

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾グラファイトリボンを使用する以外は、実施例8と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性

を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観察された。

【0090】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は3.5%であった。

#### 【0091】実施例15

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾グラファイトリボンを使用する以外は、実施例9と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観察された。

【0092】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は4.6%であった。

#### 【0093】実施例16

素子として、マトリックス樹脂OOPP V60重量部及びCNPP V30重量部に、電子受容体としての分子修飾C60フラーレン5重量部と、電荷輸送体としての分子修飾カーボンナノチューブ2重量部、光増感剤として前記ポルフィン類3重量部とを分散させた光導電体を作製した。すなわち、上記成分をクロロベンゼン/トリクロ

ロエチレン混合溶媒と混合し、得られた塗布剤を、透明電極としてITO膜を形成した石英ガラス基板上にスピコートして光導電層の薄膜(厚み0.3μm)を形成した。さらに、光導電層上にアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観察された。

【0094】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は3.5%であった。

#### 【0095】実施例17

C60フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、分子修飾グラファイトリボンを使用する以外は、実施例16と同様の素子を作製した。この素子に可視光域の光を透明電極側から照射したところ、光電流が観測された。タングステンランプを分光し、光電流強度の波長依存性を測定した結果、800nm以下の波長に対して光応答が観察された。

【0096】この太陽電池は、整流性を示し、透明電極側から波長635nmの単色光を照射したところ、過電圧が発生し、良好な太陽電池であることが判った。この太陽電池の変換効率は3.9%であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB061 BB111 BC031 BC071  
BE061 BF021 BG041 BM001  
CE002 CF031 CG001 CH071  
CL001 CM012 CM013 CN031  
CQ001 DA026 DA036 DA067  
DA117 EA068 EE048 EU008  
EU028 FA006 FA046 FA116  
FB007 FD206 FD208 GQ00  
GQ02  
5F051 AA05 AA14 BA12 CB12  
5H032 AA06 AS05 AS16 EE16